

明 細 書

感光性含フッ素樹脂組成物、該組成物から得られる硬化膜、およびパターン形成方法

技術分野

- [0001] 本発明は、感光性含フッ素樹脂組成物およびその硬化膜に関する。より詳しくは、ディスプレイや半導体素子などの表面保護膜（オーバーコート膜）などに用いられる感光性含フッ素樹脂組成物およびその硬化膜に関する。

背景技術

- [0002] 従来、LCD等のディスプレイに用いられるハードコート材には、耐擦傷性に優れたケイ素系ゾルゲル材料や紫外線硬化型樹脂が広く使用されていた。また、電子機器の半導体素子に用いられる表面保護膜などには、耐熱性や機械的特性などに優れたポリイミド系樹脂が広く使用されていた。しかしながら、これらの材料は油や指紋等の汚れの付着防止機能が十分ではなく、ディスプレイでは視認性の低下が、半導体素子では水や汚れ成分の付着による誤作動が、懸念されるという問題があった。このため、防汚性や耐擦傷性などに優れた保護膜を容易に形成することができるような樹脂組成物の開発が望まれていた。
- [0003] 一方、フッ素系の感光性樹脂としては、フッ素原子を含有する単量体および水酸基またはエポキシ基を含有する単量体を重合して得られる含フッ素共重合体を含む硬化性樹脂組成物（特許文献1（特開平10-25388号公報））や、ヘキサフルオロプロピレンと不飽和カルボン酸等との含フッ素共重合体を含む感放射線性樹脂組成物（特許文献2（特開平10-319593号公報））が知られている。しかしながら、特許文献1および2には、これらの樹脂組成物から防汚性や耐擦傷性などに優れた保護膜を形成できることは記載されていない。

特許文献1：特開平10-25388号公報

特許文献2：特開平10-319593号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、撥水性油成分や指紋などの付着防止および拭き取り特性(防汚性)に優れ、かつ熱衝撃性、密着性等の特性に優れた硬化物、およびそのような硬化物を容易に得るための感光性含フッ素樹脂組成物を提供することを課題としている。さらに、半導体素子を実装する際に、優れたパターンニング性(解像度)も有し、表面保護膜に適した感光性含フッ素樹脂組成物を提供することも課題としている。

[0005] また、本発明は、このような感光性含フッ素樹脂組成物を硬化させて得られる硬化膜を提供することも目的としている。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記問題点を解決すべく鋭意研究し、分子中にフッ素原子を有する共重合体を含有する感光性含フッ素樹脂組成物が防汚性等に優れた硬化物を形成できることを見出し、発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明に係る感光性含フッ素樹脂組成物は、

(A)分子中にフッ素原子を有する共重合体、(B)分子中にアルキルエーテル化されたアミノ基を少なくとも2つ以上有する化合物、(C)光感応性酸発生剤、および(D)溶剤を含有することを特徴としている。

[0008] 前記分子中にフッ素原子を有する共重合体(A)は、

(A1)含フッ素(メタ)アクリル酸エステル、フルオロオレフィンおよびフルオロオレフィン誘導体から選択される少なくとも1種の単量体から導かれる構造単位と、

(A2)水酸基含有単量体、エポキシ基含有単量体およびカルボキシ基含有単量体から選択される少なくとも1種の単量体から導かれる構造単位とを含有する共重合体であることが好ましい。

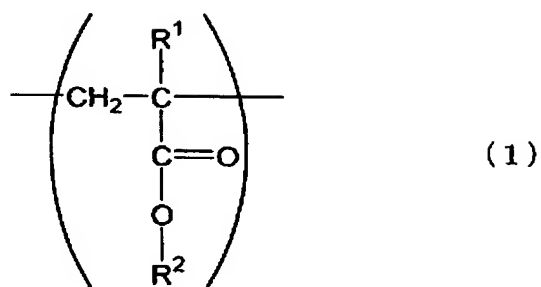
[0009] 前記分子中にフッ素原子を有する共重合体(A)は、

(A3)ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、不飽和カルボン酸エステル、(メタ)アクリルアミドおよび不飽和ニトリルから選択される少なくとも1種の単量体から導かれる構造単位を

さらに含有する共重合体であることが好ましい。

[0010] 前記構造単位(A1)は下記式(1)で表される構造単位であることが好ましい。

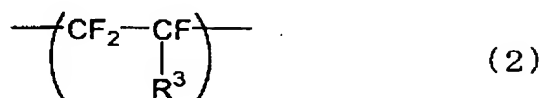
[0011] [化1]



[0012] (式(1)中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数2〜20のフルオロアルキル基を表す)。

[0013] また、前記構造単位(A1)は下記式(2)で表される構造単位であってもよい。

[0014] [化2]

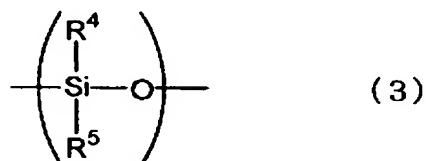


[0015] (式(2)中、 R^3 は、フッ素原子、炭素数1〜10のパーフルオロアルキル基、炭素数1〜10のパーフルオロアルコキシ基または塩素原子を表す)。

[0016] 前記構造単位(A2)はフェノール性水酸基を含有する単量体から導かれる構造単位であることが好ましい。

[0017] 前記分子中にフッ素原子を有する共重合体(A)は、さらにケイ素原子を含むことが好ましく、下記式(3)で表されるシロキサン構造単位を含むことがより好ましい。

[0018] [化3]



[0019] (式中、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1〜10のアルキル基、

ハロゲン化アルキル基または炭素数6〜20のアリール基を表す。)。

[0020] 本発明に係る硬化膜は、前記感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得ることができ、パターンを有していてもよい。

本発明に係るパターン形成方法は、前記感光性含フッ素樹脂組成物を支持体に塗工し、乾燥して塗膜を形成した後、フォトマスクを介して露光し、その後、アルカリ性現像液により現像する工程を有することを特徴としている。ここで、照射光波長300nm〜500nmの露光光源を用いて露光することが好ましい。

また、本発明に係るパターンを有する硬化膜は、前記パターン形成方法により形成することができる。

本発明に係る防汚性膜は、前記硬化膜からなることを特徴としている。

本発明に係る物品および防汚性物品は、前記硬化膜または防汚性膜が表面に形成された物品である。

発明の効果

[0021] 本発明によると、アルカリ現像によるパターンニング性に優れた感光性含フッ素樹脂組成物を得ることができ、さらに、撥水性油成分や指紋などの付着防止あるいは拭き取り性に優れているとともに熱衝撃性、密着性等の特性に優れた硬化物を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0022] <感光性含フッ素樹脂組成物>

本発明に係る感光性含フッ素樹脂組成物は、(A)分子中にフッ素原子を有する共重合体、(B)分子中にアルキルエーテル化されたアミノ基を少なくとも2つ以上有する化合物、(C)光感応性酸発生剤、および(D)溶剤を含有する。また本発明では、必要に応じて、アルカリ可溶性フェノール樹脂、エポキシ樹脂などのオキシラン環含有化合物、金属酸化物粒子、架橋微粒子、密着助剤、増感剤、レベリング剤などのその他添加剤を含有してもよい。

[0023] 以下、本発明に用いられる成分について説明する。

(A)分子中にフッ素原子を有する共重合体:

本発明に用いられる分子中にフッ素原子を有する共重合体(以下、単に「含フッ素

共重合体(A)」という)は、

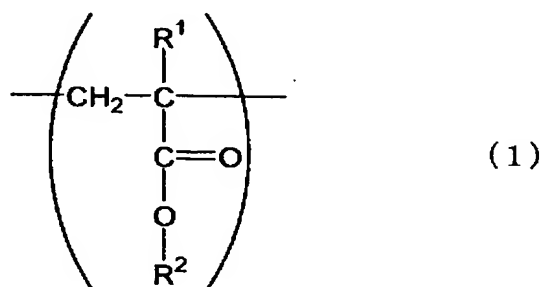
(A1)含フッ素(メタ)アクリル酸エステル、フルオロオレフィンおよびフルオロオレフィン誘導体から選択される少なくとも1種の単量体(a1)から導かれる構造単位と、(A2)水酸基含有単量体、エポキシ基含有単量体およびカルボキシ基含有単量体から選択される少なくとも1種の単量体(a2)から導かれる構造単位と、

必要に応じて、(A3)ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、不飽和カルボン酸エステル、(メタ)アクリルアミドおよび不飽和ニトリルから選択される少なくとも1種の単量体(a3)から導かれる構造単位と

を含有する共重合体が好ましい。

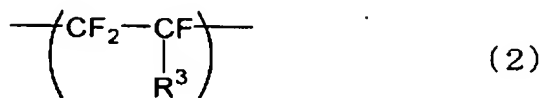
[0024] このような含フッ素共重合体(A)のうち、前記構造単位(A1)が下記式(1)または(2)で表される構造単位を含有する共重合体が好ましい。

[0025] [化4]



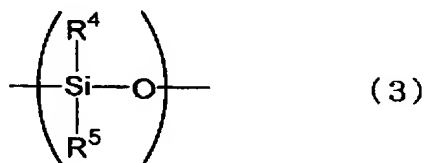
[0026] (式(1)中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数2〜20のフルオロアルキル基を表す)。

[0027] [化5]



[0028] (式(2)中、 R^3 は、フッ素原子、炭素数1〜10のパーフルオロアルキル基、炭素数1〜10のパーフルオロアルコキシ基または塩素原子を表す)。

- [0029] また、前記含フッ素共重合体(A)は、前記構造単位(A2)としてフェノール性水酸基を含有する単量体から導かれる構造単位を含有することが好ましい。
- [0030] さらに、前記含フッ素共重合体(A)は、ケイ素原子、特に下記式(3)で表されるシロキサン構造を含有することが好ましい。
- [0031] [化6]



- [0032] (式中、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1〜10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基または炭素数6〜20のアリール基を表す。)
- [0033] 本発明に用いられる分子中にフッ素原子を有する共重合体(A)は、たとえば、含フッ素(メタ)アクリル酸エステル、フルオロオレフィンおよびフルオロオレフィン誘導体から選択される少なくとも1種の単量体(a1)と、水酸基含有単量体、エポキシ基含有単量体およびカルボキシ基含有単量体から選択される少なくとも1種の単量体(a2)と、必要に応じて、ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、不飽和カルボン酸エステル、(メタ)アクリルアミドおよび不飽和ニトリルから選択される少なくとも1種の単量体(a3)とを共重合させることによって製造することができる。また、共重合の際に反応性乳化剤を使用してもよい。
- [0034] また、前記含フッ素共重合体(A)は、ケイ素原子、特にシロキサン構造を含有する単量体(a4)をさらに反応させることによって、ケイ素含有する含フッ素共重合体(A)を製造することができる。

(a1)単量体:

本発明に用いられる単量体(a1)は、重合性不飽和二重結合と少なくとも1個のフッ素原子とを有する化合物であって、たとえば、含フッ素(メタ)アクリル酸エステル、フルオロオレフィンおよびフルオロオレフィン誘導体が挙げられる。

- [0035] 含フッ素(メタ)アクリル酸エステルとしては、たとえば、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレートが挙げられる。
- [0036] フルオロオレフィンとしては、たとえば、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、3, 3, 3-トリフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンが挙げられる。
- [0037] フルオロオレフィン誘導体としては、たとえば、メチルトリフルオロビニルエーテル、エチルトリフルオロビニルエーテルなどのアルキルパーフルオロビニルエーテル類;メトキシエチルトリフルオロビニルエーテル、エトキシエチルトリフルオロビニルエーテルなどのアルコキシアルキルパーフルオロビニルエーテル類;パーフロロ(メチルビニルエーテル)、パーフロロ(エチルビニルエーテル)、パーフロロ(プロピルビニルエーテル)、パーフロロ(ブチルビニルエーテル)、パーフロロ(イソブチルビニルエーテル)などのパーフロロ(アルキルビニルエーテル)類;パーフロロ(プロポキシプロピルビニルエーテル)などのパーフロロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)類が挙げられる。
- [0038] これらの化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。
- [0039] このような単量体(a1)から導かれる構造単位(A1)は、含フッ素共重合体(A)中に、通常1〜90重量%、好ましくは5〜85重量%、さらに好ましくは10〜70重量%の量で含まれることが望ましい。前記構造単位(A1)の割合が上記下限未満では、得られる含フッ素共重合体(A)中のフッ素含有量が過少となりやすく、感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の防汚性が十分ではないことがある。前記構造単位(A1)の割合が上記上限を超えると、得られる含フッ素共重合体(A)の有機溶剤への溶解性が著しく低下するとともに、感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の透明性および基材への密着性が小さいものとなることがある。

(a2) 単量体:

本発明に用いられる単量体(a2)は、前記単量体(a1)と共重合可能な単量体であって、水酸基、エポキシ基およびカルボキシル基から選択させる少なくとも1種の置換基を含有する単量体である。

- [0040] 水酸基含有単量体としては、たとえば、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルなどの水酸基含有ビニルエーテル類;ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類;p-ヒドロキシスチレン、m

ーヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、m-イソプロペニルフェノール、o-イソプロペニルフェノールなどのフェノール性水酸基含有単量体が挙げられる。

[0041] また本発明では、前記ヒドロキシスチレン類の水酸基をたとえばt-ブチル基またはアセトキシ基などで保護した単量体を使用して含フッ素共重合体(A)を製造することもできる。具体的には、単量体(a1)と水酸基を保護したヒドロキシスチレン類とを共重合した後、得られた共重合体を酸触媒下での脱保護などの公知の方法で脱保護することによって、ヒドロキシスチレンから導かれる構造単位を含有する含フッ素共重合体(A)が得られる。

[0042] エポキシ基含有単量体としては、たとえば、グリシジルビニルエーテルなどのエポキシ基含有ビニルエーテル類；グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられる。

カルボキシル基含有単量体としては、たとえば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸類が挙げられる。

[0043] これらの化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0044] このような単量体(a2)から導かれる構造単位(A2)は、含フッ素共重合体(A)中に、通常2〜80重量%、好ましくは5〜75重量%、さらに好ましくは10〜60重量%の量で含まれることが望ましい。前記構造単位(A2)の割合が、上記下限未満では感光性含フッ素樹脂組成物のパターンニング性が十分ではなく、上記上限を超えると感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の耐水性低下が懸念される。

(a3)単量体：

本発明に用いられる単量体(a3)は、前記単量体(a1)および／または(a2)と共重合可能な単量体であれば特に制限されないが、たとえば、ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、不飽和カルボン酸エステル、(メタ)アクリルアミドおよび不飽和ニトリルが挙げられる。

[0045] ビニル化合物としては、たとえば、

メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、te

tert-ブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ヘキシルビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、n-ドデシルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類もしくはシクロアルキルビニルエーテル類；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸などのカルボン酸ビニルエステル類；

エチレン、プロピレン、イソブテンなどの α -オレフィン類；

スチレン、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ジイソプロペニルベンゼン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、1, 1-ジフェニルエチレン、p-メトキシスチレン、N, N-ジメチル-p-アミノスチレン、N, N-ジエチル-p-アミノスチレン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾールなどのビニル芳香族化合物が挙げられる。

[0046] (メタ)アクリル酸エステルとしては、たとえば、

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類；

フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなどのフェノキシアルキル(メタ)アクリレート類；

メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、プロポキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシブチル(メタ)アクリレ

ートなどのアルコキシアシル(メタ)アクリレート類;

ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどのポリエチレングリコール(メタ)アクリレート類;

ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどのポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート類;

シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレートなどのシクロアルキル(メタ)アクリレート類;
ベンジル(メタ)アクリレート;

テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0047] (メタ)アクリルアミドとしては、たとえば、アクリロイルモルホリン、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、tert-オクチル(メタ)アクリルアミド、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。

[0048] 不飽和カルボン酸エステルとしては、たとえば、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸プロピル、ケイ皮酸ブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチルが挙げられる。

[0049] 不飽和ニトリルとしては、たとえば、(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -クロロメチルアクリロニトリル、 α -メトキシアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、クロトン酸ニトリル、ケイ皮酸ニトリル、イタコン酸ジニトリル、マレイン酸ジニトリル

、フマル酸ジニトリルが挙げられる。

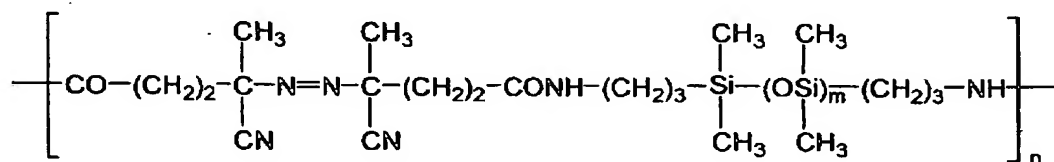
[0050] これらの化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0051] このような単量体(a3)から導かれる構造単位(A3)は、含フッ素共重合体(A)中に、通常1〜90重量%、好ましくは5〜80重量%、さらに好ましくは10〜70重量%の量で含まれることが望ましい。前記構造単位(A3)の割合が、上記下限未満では使用できる溶剤の種類が限定されることがあり、上記上限を超えると感光性含フッ素樹脂組成物のパターニング性が十分ではなく、また硬化して得られる硬化物の耐水性の低下が懸念される。

(a4) 単量体:

本発明に用いられる単量体(a4)は、ケイ素原子を含有し、前記単量体(a1)〜(a3)の少なくとも1種の単量体と共重合可能な単量体であれば特に制限されないが、含フッ素共重合体(A)にシロキサン構造を導入できる化合物が好ましく、たとえば、アゾ基含有ポリシロキサン化合物が挙げられる。このアゾ基含有ポリシロキサン化合物は、 $-N=N-$ で示される熱解裂が容易なアゾ基を含有する化合物であり、たとえば、特開平6-93100号公報に記載された方法により製造することのできるものである。具体的には、下記の構造を有する化合物が挙げられる。

[0052] [化7]



[0053] (式中、mは0または1〜200の整数であり、nは1〜50の整数である。)

[0054] また、市販品として、「VPS-0501」、「VPS-1001」(以上、和光純薬工業社製)などが使用できる。

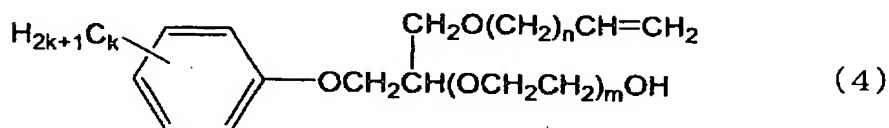
[0055] なお、このアゾ基含有ポリシロキサン化合物は、熱ラジカル発生剤でもあり、含フッ素共重合体(A)を得るための共重合反応において重合開始剤としても作用する。この場合、このアゾ基含有ポリシロキサン化合物とその他のラジカル重合開始剤とを併用してもよい。

- [0056] 前記シロキサン構造は、含フッ素共重合体(A)中に、通常0～20重量%、好ましくは0.1～15重量%、さらに好ましくは0.1～10重量%の量で含まれることが望ましい。シロキサン構造の割合が、上記下限未満では感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の防汚性が十分でないことがあり、上記上限を超えると感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の基材への密着性が低下したり、コート材塗布時にハジキなどが発生し易くなる。

反応性乳化剤:

本発明で用いられる含フッ素共重合体(A)は反応性乳化剤から導かれる構造単位(A5)を含有していてもよい。反応性乳化剤として、ノニオン性反応性乳化剤を用いることが好ましい。ノニオン性反応性乳化剤としては、たとえば、下記式(4)で表される化合物が挙げられる。

- [0057] [化8]



- [0058] (式中、 $k=1\sim 20$ 、 $m=0\sim 4$ 、 $n=3\sim 50$ である。)。

- [0059] 本発明では、このノニオン性反応性乳化剤として、たとえば、「アデカリアソープNE-5」、「アデカリアソープNE-10」、「アデカリアソープNE-20」、「アデカリアソープNE-30」、「アデカリアソープNE-40」(以上、旭電化工業社製)など市販品を使用することができる。

- [0060] 前記構造単位(A5)は、含フッ素共重合体(A)中に、通常0～10重量%、好ましくは0.01～5重量%、さらに好ましくは0.05～2重量%の量で含まれることが望ましい。構造単位(A5)の割合が、上記範囲内にあると、感光性含フッ素樹脂組成物を塗布剤として使用する場合に良好な塗布性およびレベリング性を得ることができる。構造単位(A5)の割合が、上記下限未満では前記塗布剤を塗布する際にハジキなどが発生することがあり、上記上限を超えると得られる感光性含フッ素樹脂組成物が粘着性を帯びたものとなるために取り扱いが困難となり、塗布剤として使用する場合に耐湿性が低下する。

(含フッ素共重合体(A)の重合)

本発明に用いられる含フッ素共重合体(A)は前記単量体(a1)および(a2)と、必要に応じて単量体(a3)および/または(a4)を用いて合成することができる。また、必要に応じて反応性乳化剤を使用してもよい。単量体(a1)〜(a4)の好ましい組み合わせとしては下記の組み合わせが挙げられる。

(1) 単量体(a1)と(a2)の組み合わせ:

たとえば、

フロロオレフィン/水酸基含有ビニルエーテル、

フロロオレフィン/エポキシ基含有ビニルエーテル、

フロロオレフィン/不飽和カルボン酸、

フロロオレフィンおよびパーフロロ(アルキルビニルエーテル)/水酸基含有ビニルエーテル、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル/水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル/フェノール性水酸基含有単量体、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル/エポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル/不飽和カルボン酸、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル/水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルおよび不飽和カルボン酸、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル/フェノール性水酸基含有単量体および不飽和カルボン酸

が挙げられる。

(2) 単量体(a1)と(a2)と(a3)の組み合わせ:

たとえば、

フロロオレフィン/水酸基含有ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル、

フロロオレフィン/エポキシ基含有ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル、

フロロオレフィン/不飽和カルボン酸/アルキルビニルエーテル、

フロロオレフィンおよびパーフロロ(アルキルビニルエーテル)/水酸基含有ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル／水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル／(メタ)アクリル酸エステル、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル／フェノール性水酸基含有単量体／(メタ)アクリル酸エステル、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル／エポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル／(メタ)アクリル酸エステル、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル／不飽和カルボン酸／(メタ)アクリル酸エステル、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル／水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルおよび不飽和カルボン酸／(メタ)アクリル酸エステル、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル／フェノール性水酸基含有単量体および不飽和カルボン酸／(メタ)アクリル酸エステル
が挙げられる。

(3) 単量体(a1)と(a2)と(a4)の組み合わせ:

たとえば、

フロロオレフィン／水酸基含有ビニルエーテル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

フロロオレフィン／エポキシ基含有ビニルエーテル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

フロロオレフィン／不飽和カルボン酸／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

フロロオレフィンおよびパーフロロ(アルキルビニルエーテル)／水酸基含有ビニルエーテル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル／水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル／フェノール性水酸基含有単量体／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル／エポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル／不飽和カルボン酸／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル／水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルおよび不飽和カルボン酸／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル／フェノール性水酸基含有単量体および不飽和カルボン酸／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン
が挙げられる。

(4) 単量体(a1)と(a2)と(a3)と(a4)の組み合わせ:

たとえば、

フロロオレフィン／水酸基含有ビニルエーテル／アルキルビニルエーテル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

フロロオレフィン／エポキシ基含有ビニルエーテル／アルキルビニルエーテル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

フロロオレフィン／不飽和カルボン酸／アルキルビニルエーテル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

フロロオレフィンおよびパーフロロ(アルキルビニルエーテル)／水酸基含有ビニルエーテル／アルキルビニルエーテル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル／水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル／(メタ)アクリル酸エステル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル／フェノール性水酸基含有単量体／(メタ)アクリル酸エステル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル／エポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル／(メタ)アクリル酸エステル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル／不飽和カルボン酸／(メタ)アクリル酸エステル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル／水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルおよび不飽和カルボン酸／(メタ)アクリル酸エステル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル／フェノール性水酸基含有単量体および不飽和

カルボン酸／(メタ)アクリル酸エステル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサンが挙げられる。

[0061] 本発明に用いられる含フッ素共重合体(A)は、ラジカル重合開始剤を用いる重合方法であれば、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法または溶液重合法のいずれの重合方法でも重合することができる。重合操作形式は、回分式、半連続式または連続式などの操作形式から適宜選択することができる。重合条件は特に制限されるものではないが、たとえば、50ー200℃の範囲の温度で、1ー100時間の重合時間で重合することが好ましい。

[0062] 前記ラジカル重合開始剤としては、たとえば、
アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類；
メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類；
過酸化水素、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類；
ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシド類；
tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類；
アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ系化合物類；
過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩類が挙げられる。

[0063] また、前記含フッ素共重合体(A)は、溶媒を用いて重合することが好ましい。このとき使用できる溶媒としては、たとえば、
n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；
ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチル

ベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、*i*-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、*i*-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-*i*-プロピルベンゼン、*n*-アミルナフタレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；

メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、ヘプタノール-3、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾール等のモノアルコール系溶媒；

エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4、2-メチルペンタンジオール-2, 4、ヘキサジオール-2, 5、ヘプタンジオール-2, 4、2-エチルヘキサジオール-1, 3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系溶媒；

アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオン等のケトン系溶媒；

エチルエーテル、*i*-プロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、*n*-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコール

モノ- n -ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ- n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ- n -ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ- n -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；

ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸 n -プロピル、酢酸 i -プロピル、酢酸 n -ブチル、酢酸 i -ブチル、酢酸 sec -ブチル、酢酸 n -ペンチル、酢酸 sec -ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸 n -ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 n -ブチル、プロピオン酸 i -アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ- n -ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n -ブチル、乳酸 n -アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等のエステル系溶媒；

N -メチルホルムアミド、 N , N -ジメチルホルムアミド、 N , N -ジエチルホルムアミド、

アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン等の含窒素系溶媒；

硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-プロパンスルトン等の含硫黄系溶媒等を挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

[0064] 上記重合方法により得られる、含フッ素共重合体(A)を含む反応溶液は、そのまま感光性含フッ素樹脂組成物の原料として使用することもできるが、この反応溶液を適宜の後処理した後、使用してもよい。この後処理として、たとえば、再沈殿処理を実施した後、精製された含フッ素共重合体(A)を溶剤に溶解する処理を実施することができる。前記再沈殿処理としては、たとえば、アルコールなどの含フッ素共重合体(A)の不溶化溶剤に反応溶液を滴下して、含フッ素共重合体(A)を凝固させる精製処理が挙げられる。また、前記後処理として、得られた反応溶液からの残留モノマー除去を実施してもよい。

[0065] 本発明に用いられる含フッ素共重合体(A)の分子量は特に限定されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法で測定した、ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が、通常200,000以下、好ましくは5,000〜100,000である。重量平均分子量が小さすぎると、感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の耐熱性や伸びなどの物性が低下し、大きすぎると感光性含フッ素樹脂組成物中の他の成分との相溶性が低下したり、感光性含フッ素樹脂組成物のパターンニング特性が低下することがある。本発明では、含フッ素共重合体(A)は、感光性含フッ素樹脂組成物の総量に対して、5〜70重量%、好ましくは10〜60重量%の量で用いられる。

(B)分子中にアルキルエーテル化されたアミノ基を少なくとも2つ以上有する化合物：

本発明に用いられる、分子中にアルキルエーテル化されたアミノ基を少なくとも2つ以上有する化合物(以下、「架橋剤(B)」という)は、含フッ素共重合体(A)および／または後述するフェノール樹脂(E)と反応して硬化物を形成できる化合物である。

[0066] このような架橋剤(B)としては、たとえば、(ポリ)メチロール化メラミン、(ポリ)メチロ

ール化グリコールウリル、(ポリ)メチロール化ベンゾグアナミン、(ポリ)メチロール化ウレアなどの活性メチロール基の全部または一部をアルキルエーテル化した含窒素化合物が挙げられる。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基およびこれらの組み合わせが挙げられる。

[0067] 前記架橋剤(B)は、分子中にアルキルエーテル化されたアミノ基を少なくとも2つ以上有する化合物の一部が自己縮合したオリゴマー成分を含有していてもよい。

[0068] 架橋剤(B)の具体例としては、ヘキサメトキシメチル化メラミン、ヘキサプトキシメチル化メラミン、テトラメトキシメチル化グリコールウリル、テトラプトキシメチル化グリコールウリルなどが挙げられ、これらの架橋剤は1種単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

[0069] この架橋剤(B)は、前記含フッ素共重合体(A)とフェノール樹脂(E)との合計量100重量部に対して、1〜200重量部、好ましくは5〜100重量部の量で用いられる。架橋剤(B)の配合量が上記下限未満では露光による感光性含フッ素樹脂組成物の硬化が不十分になり、また、感光性含フッ素樹脂組成物のパターンニング特性が低下したり、感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の耐擦傷性が低下したりすることがあり、上記上限を越えると感光性含フッ素樹脂組成物の解像性が低下することがある。

(C) 光感応性酸発生剤:

本発明に用いられる光感応性酸発生剤(C)は、放射線などの照射により酸を発生する化合物であり、この酸の触媒作用により架橋剤(B)中のアルキルエーテル基と、含フッ素共重合体(A)および/またはフェノール樹脂(E)中のフェノール環とが脱アルコール反応を伴って架橋することによってネガ型のパターンを形成することができる。

[0070] 光感応性酸発生剤(C)は、放射線などの照射により酸を発生する化合物であれば特に限定されないが、たとえば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物が挙げられる。

[0071] オニウム塩化合物としては、たとえばヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム

塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩などが挙げられる。このようなオニウム塩のうち、具体的には、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、4, 7-ジ-n-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネートなどが好ましい。

[0072] ハロゲン含有化合物としては、たとえばハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物などが挙げられる。このようなハロゲン含有化合物のうち、具体的には、1, 10-ジブromo-n-デカン、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-メトキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、スチリル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどのs-トリアジン誘導体が好ましい。

[0073] ジアゾケトン化合物としては、たとえば1, 3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物などが挙げられる。このようなジアゾケトン化合物のうち、具体的には、フェノール類の1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル化合物が好ましい。

[0074] スルホン化合物としては、たとえば β -ケトスルホン化合物、 β -スルホニルスルホン化合物およびこれらの化合物の α -ジアゾ化合物が挙げられる。このようなスルホン化合物のうち、具体的には、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェナシルスルホニル)メタンなどが好ましい。

[0075] スルホン酸化合物としては、たとえばアルキルスルホン酸エステル類、ハロアルキルスルホン酸エステル類、アリールスルホン酸エステル類、イミノスルホネート類などが挙げられる。このようなスルホン酸化合物のうち、具体的には、ベンゾイントシレート、

ピロガロールトリストリフルオロメタンスルホネート、*o*-ニトロベンジルトリフルオロメタンスルホネート、*o*-ニトロベンジル*p*-トルエンスルホネートなどが好ましい。

[0076] スルホニイミド化合物としては、具体的には、*N*-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、*N*-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、*N*-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、*N*-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、*N*-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミドなどが挙げられる。

[0077] ジアゾメタン化合物としては、具体的には、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタンなどが挙げられる。

[0078] このような酸発生剤(C)は、1種単独で、または2種以上を混合して使用することができる。また、酸発生剤(C)の配合量は、感光性含フッ素樹脂組成物の感度、解像度、パターン形状などを確保する観点から、含フッ素共重合体(A)と架橋剤(B)とフェノール樹脂(E)との合計量100重量部に対して、通常0. 1〜10重量部、好ましくは0. 3〜5重量部が望ましい。この場合、酸発生剤(C)の配合量が上記下限未満では感光性含フッ素樹脂組成物の硬化が不十分になり、耐熱性が低下することがあり、上記上限を超えると、感光性含フッ素樹脂組成物の放射線に対する透明性が低下し、パターン形状の劣化を招くことがある。

(D) 溶剤:

本発明に用いられる溶剤(D)は、感光性含フッ素樹脂組成物の取り扱い性を向上させたり、粘度や保存安定性を調節したりするために適当な量で添加される。このような溶剤(D)は、本発明の目的を損なわない有機溶媒であれば特に限定されないが、たとえば、

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類;

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類;

プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；

ブチルカルビトール等のカルビトール類；

乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル等の乳酸エステル類；

酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル等のエステル類；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；

N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；

γ-ブチロラクン等のラクトン類が挙げられる。

[0079] これらの溶媒(D)は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

(E)フェノール樹脂：

本発明では、前記含フッ素共重合体(A)のアルカリ溶解性が不十分な場合には、フェノール樹脂(E)を併用することができる。このようなフェノール樹脂(E)としては、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンおよびその共重合体、低分子フェノール化合物などが挙げられる。このようなフェノール樹脂(E)の配合量は、感光性含フッ素樹

脂組成物が十分なアルカリ溶解性を発現するように適宜決定することができる。具体的には、前記含フッ素共重合体(A) 100重量部に対してフェノール樹脂(E)を0〜200重量部の範囲で用いることができる。その結果、感光性含フッ素樹脂組成物のパターンニング性が向上する。

(F) エポキシ化合物:

本発明では、さらにオキシラン環含有化合物(以下、「エポキシ化合物(F)」という。)を使用することもできる。エポキシ化合物(F)はオキシラン環を分子内に含有しているものであれば特に制限されないが、具体的には、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのエポキシ化合物(F)は、前記含フッ素共重合体(A)とフェノール樹脂(E)の合計量100重量部に対して、好ましくは1〜100重量部、より好ましくは5〜50重量部の量で用いることができる。その結果、塗膜の硬度や耐久性が向上する。

(G) その他添加剤:

本発明に係る感光性含フッ素樹脂組成物は、金属酸化物微粒子、架橋微粒子、密着助剤、増感剤、レベリング剤、着色剤などその他の添加剤を含有していてもよい。

[0080] 本発明では、金属酸化物微粒子および架橋微粒子は、通常5〜500nm径、好ましくは10〜100nm径のものが使用される。これら微粒子の配合量は、含フッ素共重合体(A)と架橋剤(B)の合計量100重量部に対して、0〜50重量部が好ましい。前記微粒子の配合量が50重量部を越えると塗膜の強度、耐熱性が低下したり、感光性含フッ素樹脂組成物中の他の成分との相溶性が低下する。

[0081] 金属酸化物粒子としては、たとえば、 SrTiO_3 、 FeTiO_3 、 WO_3 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 RuO_2 、 CdO 、 CdS 、 CdSe 、 GaP 、 GaAs 、 CdFeO_3 、 MoS_2 、 LaRhO_3 、 GaN 、 CdP 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 InP 、 GaAsP 、 InGaAlP 、 AlGaAs 、 PbS 、 InAs 、 PbSe 、 InSb 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlGaAs 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Sb_2O_5 、 Si_3N_4 、 $\text{Sn-In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb-In}_2\text{O}_3$ 、 MgF_2 、 CeF_3 、 CeO_2 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 BeO 、 SiC 、 AlN 、 Fe 、 Co 、 Co-FeO_x 、 CrO_2 、 Fe_4N 、 BaTiO_3 、 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 Baフエライト 、 SmCO_5 、 YCO_5 、 CeCO_5 、 PrCO_5 、 $\text{Sm}_2\text{CO}_{17}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 Al_4O_3 、 $\alpha\text{-Si}$ 、

SiN_4 、 CoO 、 Sb-SnO_2 、 Sb_2O_5 、 MnO_2 、 MnB 、 Co_3O_4 、 Co_3B 、 LiTaO_3 、 MgO 、 MgAl_2O_4 、 BeAl_2O_4 、 ZrSiO_4 、 ZnSb 、 PbTe 、 GeSi 、 FeSi_2 、 CrSi_2 、 CoSi_2 、 $\text{MnSi}_{1.73}$ 、 Mg_2Si 、 $\beta\text{-B}$ 、 BaC 、 BP 、 TiB_2 、 ZrB_2 、 HfB_2 、 Ru_2Si_3 、 TiO_2 (ルチル型、アナターゼ型)、 TiO_3 、 PbTiO_3 、 Al_2TiO_5 、 Zn_2SiO_4 、 Zr_2SiO_4 、 $2\text{MgO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5SiO}_2$ 、 Nb_2O_5 、 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-4SiO}_2$ 、 Mg フェライト、 Ni フェライト、 Ni-Zn フェライト、 Li フェライト、 Sr フェライトなどが挙げられる。このような金属酸化物粒子を使用することにより、感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化膜の屈折率などの光学特性制御、誘電率や絶縁性、導電性などの電気特性を制御することができる。

[0082] 架橋微粒子は、たとえばラジカル重合性モノマーを乳化重合することにより得ることができる。具体的には、たとえば、スチレン/ジビニルベンゼン共重合体、(メタ)アクリル酸エステル/多官能(メタ)アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。

[0083] 本発明に用いられる密着助剤としては、たとえば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシランなどの各種シランカップリング剤などが挙げられる。これら密着助剤を使用することにより、感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化膜のタック性および基材との密着性が向上する。

(感光性含フッ素樹脂組成物)

本発明に係る感光性含フッ素樹脂組成物は、前記含フッ素共重合体(A)、架橋剤(B)、光感応性酸発生剤(C)および溶剤(D)と、必要に応じてフェノール樹脂(E)、エポキシ化合物(F)、反応性乳化剤およびその他添加剤を含有する。このような感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化物は、撥水性油成分や指紋などの付着防止あるいは拭き取り性に優れているとともに熱衝撃性、密着性等の特性に優れている。さらに、前記感光性含フッ素樹脂組成物はアルカリ現像によるパターンニ

ング性に優れている。

[0084] 本発明に係る感光性含フッ素樹脂組成物は、上記特性を有することから、ディスプレイ、半導体素子などの表面保護膜として好適に使用することができる。

[0085] <感光性含フッ素樹脂硬化膜>

(硬化膜の製造方法)

本発明に係る硬化膜は、前記感光性含フッ素樹脂組成物を用いて、たとえば、以下の方法により製造することができる。

[0086] 本発明に係る感光性含フッ素樹脂組成物を、支持体(樹脂付き銅箔、銅張り積層板、金属スパッタ膜を付けたシリコンウエハーやアルミナ基板、ガラス板、プラスチック板など)に塗工し、乾燥して溶剤などを揮発させて塗膜を形成する。その後、所望のマスクパターンを介して露光し、加熱処理(以下、この加熱処理を「PEB」という。)を施して含フッ素共重合体(A)と架橋剤(B)との反応を促進させる。次いで、アルカリ性現像液により現像して、未露光部を溶解、除去することにより所望のパターンを得る。さらに、防汚特性などを発現させるために加熱処理を施して、防汚性膜などの硬化膜を得る。パターニングが不要の場合はマスクなしで全面露光し加熱処理してもよい。

[0087] 前記感光性含フッ素樹脂組成物を支持体に塗工する方法としては、たとえば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、またはスピスコート法などの塗布方法を用いることができる。また、塗布の厚さは、塗布手段、組成物溶液の固形分濃度や粘度を調節することにより、適宜制御することができる。

[0088] 露光に用いられる放射線としては、照射光波長が300nm〜500nmの露光光源、たとえば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、g線ステッパ、i線ステッパなどの紫外線や電子線、レーザー光線などが挙げられ、露光量は使用する光源や樹脂膜厚などによって適宜決定されるが、たとえば高圧水銀灯からの紫外線照射の場合、樹脂膜厚1〜50 μ mでは、1,000〜50,000J/m²程度が好ましい。

[0089] 前記露光後、光感応性酸発生剤(C)から発生した酸により、含フッ素共重合体(A)と架橋剤(B)との硬化反応を促進させるために、露光後加熱(PEB)処理を行う。その条件は感光性含フッ素樹脂組成物の配合量や樹脂膜厚などによって適宜決定さ

れるが、通常70ー150℃、好ましくは80ー120℃で、1ー60分程度が好ましい。

[0090] その後、アルカリ性現像液により現像して、未露光部を溶解、除去することによって所望のパターンが形成される。現像方法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、浸漬現像法、パドル現像法などが挙げられ、現像条件としては通常、20ー40℃で1ー10分程度が好ましい。なお、アルカリ性現像液で現像した後は、水で洗浄し、乾燥する。

[0091] 前記アルカリ性現像液としては、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンなどのアルカリ性化合物を濃度が1ー10重量%程度になるように水に溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。前記アルカリ性水溶液には、たとえば、メタノール、エタノールなどの水溶性の有機溶剤や界面活性剤などを適量添加することもできる。

[0092] さらに、現像後に絶縁膜としての特性を十分に発現させるために、加熱処理を行って感光性含フッ素樹脂組成物を十分に硬化させることが好ましい。硬化条件は特に制限されるものではないが、硬化膜の用途に応じて、50ー200℃の範囲の温度で、30分ー10時間程度加熱し、感光性含フッ素樹脂組成物を硬化させることが好ましい。

[0093] また、感光性含フッ素樹脂組成物の硬化を十分に進行させたり、得られたパターン形状の変形を防止するために、2段階で加熱してもよい。たとえば、第1段階では、50ー120℃の範囲の温度で、5分ー2時間程度加熱し、さらに第2段階では、80ー200℃の範囲の温度で、10分ー10時間程度加熱して硬化させる。

[0094] 前記加熱処理では、ホットプレート、オープン、赤外線炉などを加熱設備として使用することができる。

(硬化膜およびこれを有する物品)

本発明に係る硬化膜は、前記感光性含フッ素樹脂組成物を用いて、たとえば上記製造方法により得られるものであって、撥水性油成分や指紋などの付着防止あるいは拭き取り性に優れているとともに熱衝撃性、密着性等の特性に優れている。したがって、撥水性膜や防汚性膜として好適に用いられる。

また、前記感光性含フッ素樹脂組成物を用いてパターンを有する硬化膜を形成す

ることにより、図1に示すような解像度に優れた微細なパターンを有する硬化膜を得ることができる。

- [0095] また、本発明に係る物品は、前記硬化膜を表面に有する物品であり、特に、この硬化膜が防汚性膜である場合には、防汚性物品として有効である。このような物品としては、たとえば、CRT、PDPおよびLCD等のディスプレイ、タッチパネル、半導体素子、指紋読み取りセンサーなどが挙げられる。

実施例

- [0096] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、この実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例における「部」は特に断りのない限り重量部を意味する。

- [0097] まず、実施例および比較例で実施した硬化物の各特性の評価方法について説明する。

<評価方法>

防汚性:

6インチのシリコンウエハーに感光性樹脂組成物をスピコートした後、ホットプレートで110℃、3分間加熱し、2 μ m厚の均一な塗膜を作製した。その後、アライナーを用い、パターンマスクを介して高圧水銀灯からの紫外線を波長350nmにおける露光量が5,000J/m²となるように上記塗膜に照射した。次いで、ホットプレートで110℃、3分間加熱(露光後加熱:PEB)し、対流式オーブンで180℃、1時間加熱して硬化膜を得た。

- [0098] 得られた硬化膜の対純水接触角を測定した。また、マジックインキおよび指紋の拭き取り性を下記基準で評価した。

(拭き取り性試験)

得られた硬化膜の表面にマジックインキまたは指紋を付着させ、この硬化膜の表面をキムワイプ(十條キンバリー社製)を用いて擦った。マジックインキまたは指紋を拭き取れた回数により拭き取り性を評価した。

- [0099] AA:1回で拭き取れたもの

A:2〜5回で拭き取れたもの

B:5〜10回で拭き取れたもの

C:10回以上で拭き取れたもの、または完全には拭き取れなかったもの

耐擦傷性:

6インチのシリコンウエハーに感光性樹脂組成物をスピコートし、防汚性評価サンプルと同様にして硬化膜を作製した。得られた硬化膜の表面を、 $500\text{g}/\text{cm}^2$ の荷重をかけて#0000スチールウールを10往復させた後、硬化膜表面の傷の有無を観察した。

[0100] AA:硬化膜の剥離や傷の発生が認められなかったもの

A:硬化膜の表面に筋状の傷が僅かに発生したもの

B:硬化膜の表面に筋状の傷が多数発生したもの

C:硬化膜が剥離したもの

密着性:

6インチのシリコンウエハーに感光性樹脂組成物をスピコートし、防汚性評価サンプルと同様にして硬化膜を作製した。得られた硬化膜をコートしたウエハー(以下、「試験基板」という)をPCT試験機(タバイエスペック(株)社製)に投入し、 $121^\circ\text{C}/10\% \text{RH}$ の条件で168時間処理した。その後、試験基板を基盤の目テープ法(JIS K 5400; 10×10 マス、1マスは $1\text{mm} \times 1\text{mm}$)に準拠してクロスカット試験を行い、全マス目に対する試験後も硬化膜が剥離しなかったマス目の割合により密着性を確認した。

熱衝撃性:

6インチのシリコンウエハーに感光性樹脂組成物をスピコートし、防汚性評価サンプルと同様にして硬化膜を作製した。得られた硬化膜をコートしたウエハーを冷熱衝撃試験器(タバイエスペック(株)社製)で $-55^\circ\text{C}/30\text{分} \sim 150^\circ\text{C}/30\text{分}$ を1サイクルとして耐性試験を行った。硬化膜にクラックなどの欠陥が発生するまでのサイクル数を確認した。

解像性:

6インチのシリコンウエハーに感光性樹脂組成物をスピコートし、ホットプレートで 110°C 、3分間加熱し、 $2\mu\text{m}$ 厚の均一な塗膜を作製した。その後、アライナー(Suss

Mictotec社製 MA-150)を用い、パターンマスクを介して高圧水銀灯からの紫外線を波長350nmにおける露光量が3,000〜6,000J/m²となるように上記塗膜に照射した。次いで、ホットプレートで110℃、3分間加熱(PEB)した後、PEB後の塗膜を有するウエハーを2.38重量%テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液に23℃で90秒間浸漬して現像した。得られたパターンの最小寸法を解像度とした。

[0101] 次に、実施例および比較例で用いた各原料について説明する。

<含フッ素共重合体(A)>

(合成例1)

内容積1.5リットルの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブ内を窒素ガスで十分置換した後、メチルイソブチルケトン375g、エチルビニルエーテル(EVE)39.2g、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル(HEVE)47.9g、さらにノニオン性反応性乳化剤としてアデカリアソープNE-30(旭電化工業社製)50.0g、連鎖移動剤として4-イソプロピリデン-1-メチルシクロヘキセン-1を5.0g、アゾ基含有ポリシロキサンとしてVPS-0501(和光純薬工業社製)2.5gおよび重合開始剤としてジラウロイルパーオキサイド(LPO)12.5gを仕込んだ。次いで、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)196.64gを仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が75℃に達した時点での圧力は 9.0×10^5 Paを示した。そのまま攪拌しながら75℃で13時間反応を継続した。その後、圧力が 6.1×10^5 Paに低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。そのままの状態室温まで放置した後、未反応モノマーを放出させてオートクレーブを開放しポリマー溶液を得た。このポリマー溶液中の不揮発分濃度(有効成分濃度)は、ポリマー溶液をアルミ皿上で150℃、5分間乾燥させて測定した結果、33.1%であった。

[0102] 得られたポリマー溶液をメタノール/水混合溶剤に投入しポリマーを析出させた後、メタノール/水混合溶剤にて洗浄し、50℃にて真空乾燥し、157gの含フッ素共重合体を得た。

[0103] 次いで、内容積0.5リットルの攪拌機付きガラス製反応器にこの含フッ素共重合体を120g、メチルイソブチルケトン180g、無水トリメリト酸43.5g、トリエチルベンジルアン

モニウムクロライド1.0gを仕込み、昇温を開始した。そのまま攪拌しながら110℃で2時間反応を継続し、カルボキシル基を有する含フッ素共重合体(以下、含フッ素共重合体(A-1))というのを合成した。この含フッ素共重合体(A-1)をテトラヒドロフラン(THF)に溶解して0.5%溶液を調製し、この溶液を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりポリスチレン換算による数平均分子量(Mn)を求めたところ7,600であった。

(合成例2)

内容積1.5リットルの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブ内を窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル810g、エチルビニルエーテル(EVE)102.6g、クロトン酸(CA)81.6gを仕込み、さらにアゾ基含有ポリシロキサンとしてVPS-0501(和光純薬工業社製)2.5gおよび重合開始剤としてジラウロイルパーオキサイド(LPO)16.2gを仕込んだ。次いでヘキサフロプロピレン(HFP)351.064gを仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が70℃に達した時点での圧力は 7.6×10^5 Paを示した。そのまま攪拌しながら70℃で12時間反応を継続した。その後、圧力が 6.3×10^5 Paに低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。そのままの状態室温まで放置した後、未反応モノマーを放出させてオートクレーブを開放しポリマー溶液を得た。このポリマー溶液中の不揮発分濃度(有効成分濃度)は、ポリマー溶液をアルミ皿上で150℃、5分間乾燥させて測定した結果、21.1%であった。

- [0104] 得られたポリマー溶液を水に投入しポリマーを析出させた後、水で洗浄し、50℃にて真空乾燥を行って240gの含フッ素共重合体(以下、「含フッ素共重合体(A-2)」)というのを得た。この含フッ素共重合体(A-2)について合成例1と同様にして数平均分子量(Mn)を求めたところ1,800であった。

(合成例3)

内容積0.5リットルの攪拌機付きガラス製反応器内を窒素ガスで十分置換した後、酢酸ブチル150g、2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート(FA-108:大阪有機化学工業(株)製)18g、エチルアクリレート(EA)28g、イソボルニルアクリレート(IBOA)9g、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸(HOA-HH:共栄社化

学(株)製)45gを仕込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)5.0gを仕込み、昇温を開始した。そのまま攪拌しながら75℃で6時間、さらに100℃に昇温して1時間反応を継続した後、反応器を水冷して反応を停止させた。このポリマー溶液中の不揮発分濃度(有効成分濃度)は、ポリマー溶液をアルミ皿上で175℃、10分間乾燥させて測定した結果、40.8%であった。

- [0105] さらに減圧下で溶剤を留去し97.5gの含フッ素共重合体(以下、「含フッ素共重合体(A-3)」という)を得た。この含フッ素共重合体(A-3)について合成例1と同様にして数平均分子量(Mn)を求めたところ8,000であった。

(合成例4)

2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート(FA-108:大阪有機化学工業(株)製)18g、エチルアクリレート(EA)28g、イソボルニルアクリレート(IBOA)9g、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸(HOA-HH:共栄社化学(株)製)45gの替わりに、2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート(FA-108:大阪有機化学工業(株)製)18g、エチルアクリレート(EA)28g、イソボルニルアクリレート(IBOA)9g、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸(HOA-HH:共栄社化学(株)製)45g、アゾ基含有ポリシロキサンとしてVPS-0501(和光純薬工業社製)1.0gを用いた以外は、合成例3と同様にしてポリマー溶液を得た。このポリマー溶液中の不揮発分濃度(有効成分濃度)は、ポリマー溶液をアルミ皿上で175℃、10分間乾燥させて測定した結果、41.0%であった。

- [0106] さらに減圧下で溶剤を留去し98gの含フッ素共重合体(以下、「含フッ素共重合体(A-4)」という)を得た。この含フッ素共重合体(A-4)について合成例1と同様にして数平均分子量(Mn)を求めたところ9,000であった。

(合成例5)

2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート(FA-108:大阪有機化学工業(株)製)18g、エチルアクリレート(EA)28g、イソボルニルアクリレート(IBOA)9g、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸(HOA-HH:共栄社化学(株)製)45gの替わりに、2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート(FA-108:大阪有機化学工業(株)製)18g、エチルアクリレート(EA)18g、イソボルニルアクリレート(IBOA)9

g、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸(HOA-HH: 共栄社化学(株)製) 45g、2-イソプロペニルフェノール(PIPE) 10gを用いた以外は、合成例4と同様にし
て99gの含フッ素共重合体(以下、「含フッ素共重合体(A-5)」という)を得た。この
含フッ素共重合体(A-5)について合成例1と同様にして数平均分子量(Mn)を求め
たところ8,000であった。

(合成例6)

酢酸ブチルの代わりに乳酸エチル150gを用い、2-(パーフルオロオクチル)エチ
ルアクリレート(FA-108: 大阪有機化学工業(株)製) 18g、エチルアクリレート(EA)
28g、イソボルニルアクリレート(IBOA) 9g、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフ
タル酸(HOA-HH: 共栄社化学(株)製) 45gの代わりに、2-(パーフルオロオクチ
ル)エチルアクリレート(FA-108: 大阪有機化学工業(株)製) 18g、エチルアクリレ
ート(EA) 32g、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸(HOA-HH: 共栄社
化学(株)製) 30g、2-イソプロペニルフェノール(PIPE) 20gを用いた以外は、合成
例4と同様にし99gの含フッ素共重合体(以下、「含フッ素共重合体(A-6)」という)
を得た。この含フッ素共重合体(A-6)について合成例1と同様にし数平均分子量
(Mn)を求めたところ9,000であった。

(合成例7)

2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート(FA-108: 大阪有機化学工業(株)
製) 18g、エチルアクリレート(EA) 28g、イソボルニルアクリレート(IBOA) 9g、2-ア
クリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸(HOA-HH: 共栄社化学(株)製) 45gの
代わりに、エチルアクリレート(EA) 46g、イソボルニルアクリレート(IBOA) 9g、2-ア
クリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸(HOA-HH: 共栄社化学(株)製) 45gを
用いた以外は、合成例3と同様にし99gの共重合体(以下、「共重合体(A-7)」と
いう)を得た。この含フッ素共重合体(A-7)について合成例1と同様にし数平均分
子量(Mn)を求めたところ10,500であった。

<架橋剤(B)>

B1: ヘキサメチルメラミン(三井サイテック(株)製、
商品名: サイメル300)

B2:テトラメトキシメチルグリコールウリル(三井サイテック(株)製、

商品名:サイメル1174)

<酸発生剤(C)>

C1:4, 7-ジ-n-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフエノニウムトリ

フルオロメタンスルホネート

C2:スチリルービス(トリクロロメチル)-s-トリアジン

<溶剤(D)>

D1:乳酸エチル

<フェノール樹脂(E)>

E1:ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(丸善石油化学(株)社製、

商品名:マルカリンカーS-2P)

<エポキシ樹脂(F)>

F1:ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、

商品名:EP-828)

F2:ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、

商品名:EP-152)

<その他添加剤(G)>

G1:酸化チタン粒子

<感光性含フッ素樹脂組成物の調製と評価>

<実施例1-12>

表1に示す割合で、含フッ素共重合体(A)、架橋剤(B)、酸発生剤(C)、および必要に応じてフェノール樹脂(E)、エポキシ樹脂(F)、その他添加剤(G)を溶剤(D)に溶解し、感光性含フッ素樹脂組成物を調製した。なお、成分(A)-(C)および(E)-(G)の使用量は全て固形分換算の値である。

[0107] この組成物の特性を上記評価方法にしたがって測定した。得られた結果を表2に示す。 <比較例1>

表1に示す割合で、共重合体(A)、架橋剤(B)、酸発生剤(C)、フェノール樹脂(E)を溶剤(D)に溶解し、感光性樹脂組成物を調製した。

[0108] この組成物の特性を上記評価方法にしたがって測定した。得られた結果を表2に示す。

[0109] [表1]

表1

	共重合体(A) 種類／部	架橋剤(B) 種類／部	酸発生剤(C) 種類／部	溶剤(D) 種類／部	フェノール樹脂(E) 種類／部	エポキシ化合物(F) 種類／部	その他添加剤(G) 種類／部
実施例1	A-1/100	B1/100	C1/8	D1/380	—	—	—
実施例2	A-2/100	B1/100	C2/8	D1/380	—	—	—
実施例3	A-3/100	B1/150	C1/10	D1/480	—	—	—
実施例4	A-4/100	B1/150	C1/10	D1/480	—	—	—
実施例5	A-4/100	B2/150	C1/10	D1/480	—	—	—
実施例6	A-4/100	B1/125	C1/10	D1/480	E1/25	—	—
実施例7	A-5/100	B1/125	C1/10	D1/480	E1/25	—	—
実施例8	A-5/100	B1/125	C1/10	D1/480	E1/25	F1/25	—
実施例9	A-5/100	B1/125	C1/10	D1/480	E1/25	—	G1/30
実施例10	A-6/100	B1/100	C1/10	D1/600	E1/50	F2/25	—
実施例11	A-6/100	B1/100	C1/12	D1/750	E1/100	F2/30	—
実施例12	A-6/100	B1/100	C1/15	D1/900	E1/150	F2/35	—
比較例1	A-7/100	B1/125	C1/10	D1/480	E1/25	—	—

成分(A)～(C)および(E)～(G)の使用量は全て固形分換算の値である。

[0110] [表2]

表2

	防汚性			耐擦傷性	密着性	熱衝撃性 (サイクル)	解像性 (μm)
	マジックインキ	指紋	水接触角				
実施例1	AA	AA	107°	A	100/100	900	5
実施例2	AA	A	102°	A	100/100	800	5
実施例3	A	A	101°	A	100/100	1000	5
実施例4	AA	AA	107°	A	100/100	1000	5
実施例5	AA	AA	105°	A	100/100	1000	2
実施例6	AA	AA	102°	A	100/100	1000	2
実施例7	AA	AA	102°	A	100/100	1000	2
実施例8	AA	A	101°	AA	100/100	1000	2
実施例9	AA	A	100°	AA	100/100	1000	5
実施例10	AA	A	102°	A	100/100	1000	3
実施例11	AA	A	102°	A	100/100	1000	3
実施例12	AA	A	103°	AA	100/100	1000	3
比較例1	C	C	85°	B	100/100	1000	5

産業上の利用可能性

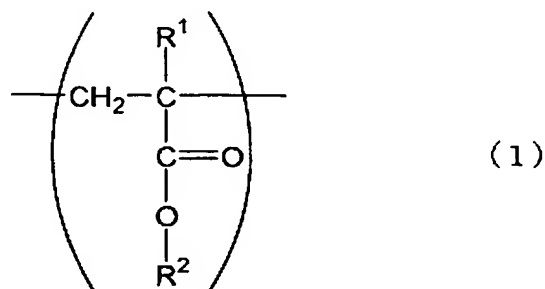
[0111] 本発明に係る感光性含フッ素樹脂組成物を用いて電子機器などの表面に保護膜を形成することによって、電子機器などの表面を機械的損傷などから保護するだけでなく、電子機器などの表面への撥水性油成分や指紋などの付着を防止でき、また撥水性油成分や指紋などが付着した場合には容易に拭き取ることが可能となり、たとえば、ディスプレイでは指紋などの付着による視認性の低下を防ぐことができ、半導体素子では付着成分による誤動作を防ぐことができる。

図面の簡単な説明

- [0112] [図1]図1は、本発明に係る感光性含フッ素樹脂組成物を用いて製膜した硬化膜をパターンニングして得られたパターンの顕微鏡写真である。

請求の範囲

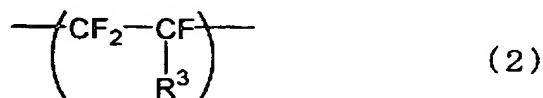
- [1] (A)分子中にフッ素原子を有する共重合体、(B)分子中にアルキルエーテル化されたアミノ基を少なくとも2つ以上有する化合物、(C)光感応性酸発生剤、および(D)溶剤を含有することを特徴とする感光性含フッ素樹脂組成物。
- [2] 前記分子中にフッ素原子を有する共重合体(A)が、
 (A1)含フッ素(メタ)アクリル酸エステル、フルオロオレフィンおよびフルオロオレフィン誘導体から選択される少なくとも1種の単量体から導かれる構造単位と、
 (A2)水酸基含有単量体、エポキシ基含有単量体およびカルボキシ基含有単量体から選択される少なくとも1種の単量体から導かれる構造単位と
 を含有する共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の感光性含フッ素樹脂組成物。
- [3] 前記分子中にフッ素原子を有する共重合体(A)が、
 (A3)ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、不飽和カルボン酸エステル、(メタ)アクリルアミドおよび不飽和ニトリルから選択される少なくとも1種の単量体から導かれる構造単位を
 さらに含有する共重合体であることを特徴とする請求項2に記載の感光性含フッ素樹脂組成物。
- [4] 前記構造単位(A1)が下記式(1)で表される構造単位であることを特徴とする請求項2に記載の感光性含フッ素樹脂組成物：
 [化9]



(式(1)中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数2〜20のフルオロアルキル基を表す)。

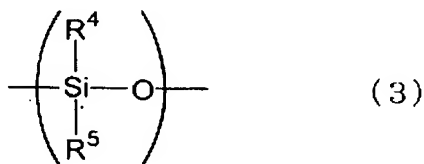
- [5] 前記構造単位(A1)が下記式(2)で表される構造単位であることを特徴とする請求項2に記載の感光性含フッ素樹脂組成物:

[化10]



(式(2)中、R³は、フッ素原子、炭素数1〜10のパーフルオロアルキル基、炭素数1〜10のパーフルオロアルコキシ基または塩素原子を表す)。

- [6] 前記構造単位(A2)がフェノール性水酸基を含有する単量体から導かれる構造単位であることを特徴とする請求項2に記載の感光性含フッ素樹脂組成物。
- [7] 前記分子中にフッ素原子を有する共重合体(A)が、さらにケイ素原子を含むことを特徴とする請求項1に記載の感光性含フッ素樹脂組成物。
- [8] 前記分子中にフッ素原子を有する共重合体(A)が、下記式(3)で表されるシロキサン構造単位を含むことを特徴とする請求項7に記載の感光性含フッ素樹脂組成物:
- [化11]

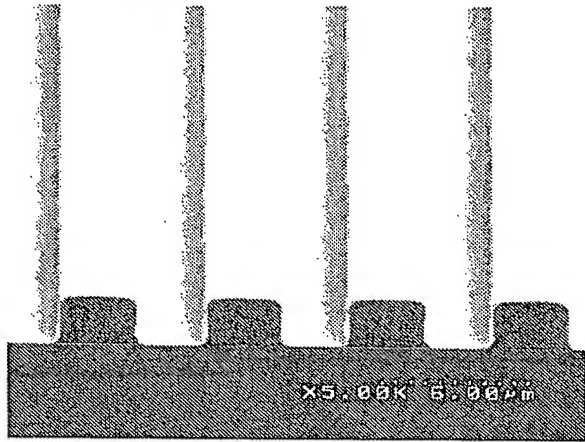


(式中、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1〜10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基または炭素数6〜20のアリール基を表す。)

- [9] 請求項1〜8のいずれかに記載の感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化膜。
- [10] 請求項1〜8のいずれかに記載の感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる、パターンを有する硬化膜。
- [11] 請求項1〜8のいずれかに記載の感光性含フッ素樹脂組成物を支持体に塗工し、乾燥して塗膜を形成した後、フォトマスクを介して露光し、その後、アルカリ性現像液により現像する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

- [12] 照射光波長300nm～500nmの露光光源を用いて露光することを特徴とする請求項11に記載のパターン形成方法。
- [13] 請求項11に記載のパターン形成方法により形成された、パターンを有する硬化膜。
。
- [14] 請求項9に記載の硬化膜からなる防汚性膜。
- [15] 請求項10に記載の硬化膜からなる防汚性膜。
- [16] 請求項13に記載の硬化膜からなる防汚性膜。
- [17] 請求項9に記載の硬化膜が表面に形成された物品。
- [18] 請求項10に記載の硬化膜が表面に形成された物品。
- [19] 請求項14に記載の防汚性膜が表面に形成された防汚性物品。
- [20] 請求項15に記載の防汚性膜が表面に形成された防汚性物品。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/038, 7/075

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/004-7/18, C08F214/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-89625 A (JSR Corp.), 03 April, 2001 (03.04.01), Full text (Family: none)	1-5, 7-9, 14, 17, 19
Y		6, 10-13, 15, 16, 18, 20
X	JP 10-319593 A (JSR Corp.), 04 December, 1998 (04.12.98), Full text & EP 880075 A1 & US 5958648 A	1-5, 9-20 6-8
Y		
X	JP 2002-90996 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 March, 2002 (27.03.02), Full text (Family: none)	1-3, 5, 6, 9-11, 13, 17, 18
Y		4, 7, 8, 12, 14-16, 19, 20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 July, 2004 (22.07.04)Date of mailing of the international search report
10 August, 2004 (10.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009566

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-54432 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 25 February, 1997 (25.02.97), Full text (Family: none)	1-4, 7-11, 13, 17, 18 5, 6, 12, 14-16, 19, 20
X Y	JP 2002-40659 A (Fujifilm Arch Co., Ltd.), 06 February, 2002 (06.02.02), Full text (Family: none)	1-3, 5, 9-20 4, 6-8
X Y	JP 2003-35961 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 February, 2003 (07.02.03), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2, 5, 9-11, 13, 17, 18 3, 4, 6-8, 12, 14-16, 19, 20
P, X P, Y	JP 2003-262959 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 September, 2003 (19.09.03), Full text (Family: none)	1-4, 9-11, 13, 17, 18 5, 6-8, 12, 14-16, 19, 20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G03F7/038, 7/075			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G03F7/004-7/18, Int. Cl ⁷ C08F214/18			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y	JP 2001-89625 A (ジェイエスアール株式会社) 2001. 04. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 7-9, 14, 17, 19 6, 10-13, 15, 16, 18, 20	
X Y	JP 10-319593 A (ジェイエスアール株式会社) 1998. 12. 04, 全文 & EP 880075 A1 & US 5958648 A	1-5, 9-20 6-8	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 22. 07. 2004		国際調査報告の発送日 10. 8. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 伊藤 裕美	2H 3209
		電話番号 03-3581-1101 内線 3229	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-90996 A (旭硝子株式会社) 2002. 03. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6, 9- 11, 13, 17, 18 4, 7, 8, 12, 14- 16, 19, 20
X Y	JP 9-54432 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1997. 02. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-4, 7-11, 13, 17, 18 5, 6, 12, 14-16, 19, 20
X Y	JP 2002-40659 A (富士フイルムアーチ株式会社) 2002. 02. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5, 9-20 4, 6-8
X Y	JP 2003-35961 A (松下電器産業株式会社) 2003. 02. 07, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 9-11, 13, 17, 18 3, 4, 6-8, 12, 14-16, 19, 20
PX PY	JP 2003-262959 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 09. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-4, 9-11, 13, 17, 18 5, 6-8, 12, 14-16, 19, 20